

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-031861  
 (43)Date of publication of application : 04.02.1992

(51)Int.CI. G03F 7/023  
 G03F 7/075  
 H01L 21/027

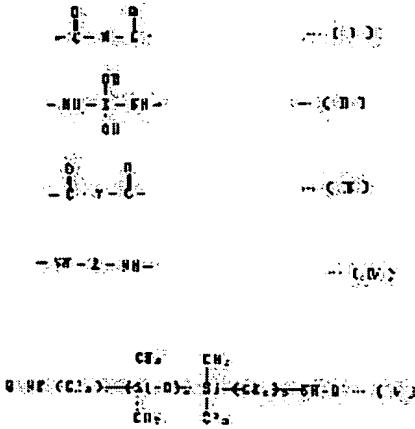
(21)Application number : 02-137112	(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD
(22)Date of filing : 29.05.1990	(72)Inventor : BANBA TOSHIO TAKEUCHI ETSU TAKEDA NAOJI TAKEDA TOSHIRO TOKO AKIRA

## (54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high adhesive property to a coated substrate, such as silicon oxide film, by adding a quinonediazide compd. to a polybenzoxazole precursor.

**CONSTITUTION:** The quinonediazide compd. F expressed by formula V is added at 10 to 100 pts. wt. per 100 pts. wt. precursor E to the polybenzoxazole precursor E which is formed by polymerizing the monomers A to D having the group expressed by formulas I to IV respectively at 2 to 50mol%, 2 to 50mol%, 0 to 48mol%, 0 to 48mol%, (A+C)/(B+D) = 0.9 to 1.1 and has 2 to 500 degree of polymerization. In the formulas I to IV, W denotes a bivalent arom. group; X denotes a quadrivalent arom. group; Y denotes a bivalent arom. group; Z denotes a bivalent arom. group, aliphatic group; Q1 to Q' denote a hydrogen atom and/or O-quinonediazide. The high adhesive property to the coated substrate, such as silicon oxide film, used in a semiconductor process is obtd. in this way.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑰ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平4-31861

⑮ Int. Cl. 5

G 03 F 7/023  
7/075

識別記号

501

府内整理番号

7124-2H

7124-2H

2104-4M

H 01 L 21/30

301 R※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

⑭ 発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-137112

⑯ 出 願 平2(1990)5月29日

⑯ 発明者 番 場 敏夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト  
株式会社内

⑯ 発明者 竹 内 江 津 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト  
株式会社内

⑯ 発明者 竹 田 直 滋 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト  
株式会社内

⑯ 発明者 竹 田 敏 郎 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト  
株式会社内

⑯ 出 願人 住友ベークライト株式 会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

最終頁に続く

## 明細書

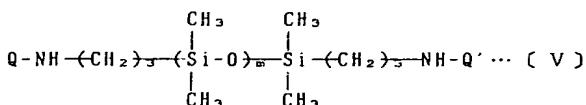
を下記割合で重合した、

(A) 2~50モル%、(B) 2~50モル%

(C) 0~48モル%、(D) 0~48モル%

$$\frac{(A)+(C)}{(B)+(D)} = 0.9 \sim 1.1$$

重合度 2~500のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)に、下記式(V)で示されるキノンジアジド化合物(F)



(式中、Q,Q' : 水素原子又は0-キノンジアジドを示し、QあるいはQ'の少なくとも一つが0-キノンジアジドである。m=1~50)

を(E)100重量部に対して(F)10~100重量部を配してなるポジ型感光性樹脂組成物。

## 1. 発明の名称

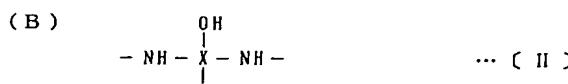
ポジ型感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記式(I),(II),(III),(IV)で示される基を有するモノマー(A),(B),(C),(D)



(式中、W: 2価の芳香族基)



(式中、X: 4価の芳香族基)



(式中、Y: 2価の芳香族基)



(式中、Z: 2価の芳香族基、脂肪族基)

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

## 特開平4-31861 (2)

本発明は、エレクトロニクス分野において、保護層ならびに絶縁層の形成に有用な高密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

## [従来の技術]

現在半導体分野において用いられているポジ型レジストは、主として0-ナフトキノンジアジドスルホン酸をトリヒドロキシベンゾフェノンなどの水酸基に反応させたものを、例えばm-クレゾール型ノボラック樹脂と混合したり、あるいは直接0-ナフトキノンジアジドスルホン酸をノボラック樹脂に反応させたりしたものである。しかしこのようなレジストは、ベース樹脂がノボラック樹脂であることから、高温となる加工プロセスには適していない。そこで近年、高温時においてバターン形状が安定である耐熱性のフォトレジストの開発が行われている。特開昭56-27140号公報においては、ポリベンゾオキサゾールのオリゴマーまたはポリマー前駆体物質に感光性のジアゾキノン類を加えた形の耐熱性ポジ型レジストが提案されている。ポリベンゾオキサゾールの前駆体は、ジヒド

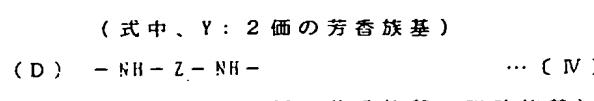
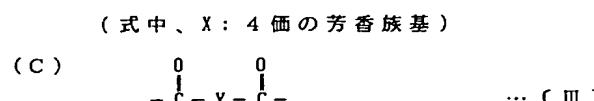
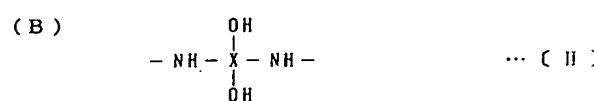
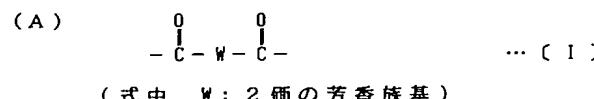
ロキシジアミノ化合物とジカルボン酸クロライド又はそのエステルから合成することができるポリアミドである。これを約300~400°Cで加熱すると環化し高耐熱性のポリベンゾオキサゾールに変る。一般にポリベンゾオキサゾール樹脂は、耐熱性の他に優れた機械的特性、電気的特性を持つことが知られている。従って、そのような性質を有するポリベンゾオキサゾール樹脂を半導体分野における絶縁層や保護層に利用することは有効である。しかし特開昭56-27140号公報におけるポジ型レジストは、一般的なノボラックレジストと同様に半導体プロセスにおいて用いられるシリコン酸化膜などに対する密着性が悪く、現像中にバターンが剥離を起こしてしまうため、そのままでは実用性が低く、例えばシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ヘキサメチレンジシラザン、アルミニウムキレート剤等の密着性向上剤でウェハー等の塗布基板表面を予め前処理することが必要となり工程が繁雑であるという欠点があった。

## [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的とするところは、半導体プロセスにおいて用いられるシリコン酸化膜のような塗布基板に対して高い密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物を提供するにある。

## [課題を解決するための手段]

本発明は、下記式(I)、(II)、(III)、(IV)で示される基を有するモノマー(A)、(B)、(C)、(D)

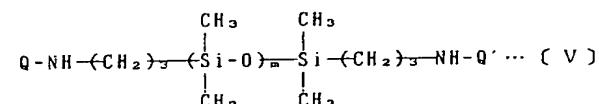


を下記割合で重合した、

$$\begin{array}{ll} (\text{A}) & 2 \sim 50 \text{モル\%}, (\text{B}) & 2 \sim 50 \text{モル\%}, \\ (\text{C}) & 0 \sim 48 \text{モル\%}, (\text{D}) & 0 \sim 48 \text{モル\%} \end{array}$$

$$\frac{(\text{A}) + (\text{C})}{(\text{B}) + (\text{D})} = 0.9 \sim 1.1$$

重合度 2~500のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)に、下記式(V)で示されるキノンジアジド化合物(F)

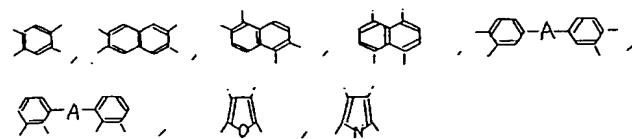


(式中、Q、Q': 水素原子又は0-キノンジアジドを示し、QあるいはQ'の少なくとも一つが0-キノンジアジドである。m=1~50)

を(E)100重量部に対して(F)10~100重量部を配してなるポジ型感光性樹脂組成物である。

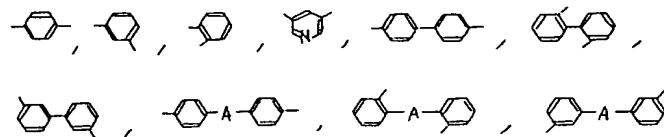
## [作用]

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)のXは芳香族基を示し、



(式中、A : -CH<sub>2</sub>- , -O- , -S- , -SO<sub>2</sub>- , -CO- , -NHCO- , -C(CF<sub>3</sub>)- )

などであるが、これに限定されるものではない。  
また、W及びYは芳香族基を示し、例えば



(式中、A : -CH<sub>2</sub>- , -O- , -S- , -SO<sub>2</sub>- , -CO- , -NHCO- , -C(CF<sub>3</sub>)- )

などであるが、これに限定されるものではない。  
またZは芳香族基、脂肪族基を示し、例えば該基を含む原料化合物として、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、1-イソプロビル-2,4-フェニレンジアミン、ビス(トリフルオロメチ

エタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、2,2'-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ビス{[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2,5-ジアミノ-m-キシリレン、2,5-ジアミノ-p-キシリレン、2,6-ジアミノ-ビリジン、2,5-ジアミノ-ビリジン、2,6-ジアミノ-4-トリフルオロメチルビリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノ-シクロヘキサン、ビペラジン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレン-ビス(o-クロルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(3-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-エチルアニリン)、4,4'-

ル)フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、メチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、1,10-ジアミノ-1,10-ジメチルデカン、2,11-ジアミノ-ドデカン、1,12-ジアミノ-オクタデカン、2,12-ジアミノ-オクタデカン、2,17-ジアミノ-アイコサン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(p-アミノ-シクロヘキシル)メタン、3,3'-ジアミノジフェニル

メチレン-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-オキシジアニリン、4,4'-オキシ-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシ-ビス(2-クロルアニリン)、4,4'-チオ-ジアニリン、4,4'-チオ-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-チオ-ビス(2-クロルアニリン)、3,3'-スルホニル-ジアニリン、4,4'-スルホニル-ジアニリン、4,4'-スルホニル-ビス(2-メチルアニリン)、4,4'-スルホニル-ビス(2-エトキシアニリン)、4,4'-スルホニル-ビス(2-クロルアニリン)、4,4'-イソプロピリデン-ジアニリン、4,4'-メチレン-ビス(3-カルボキシアニリン)、1,3-ビス-(3-アミノプロビル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス-(2-アミノエチルアミノメチル)-1,1',3,3'-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(m-アミノフェニル)-1,1',3,3'-テトラメチルジシロキサン、ビス(アミノプロビル)ポリジメチルシロキサン、ビス(アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロビルジメチルシリル)ベン

## 特開平4-31861 (4)

ゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミノフェノキシ)ジメチルシラン、5,5'-メチレン-ビス-(2-アミノフェノール)、5,5'-オキシ-ビス-(2-アミノフェノール)、5,5'-スルホニル-ビス-(2-アミノフェノール)、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、N-[ビス(4-アミノフェニル)]-N-メチルアミン、N-[ビス(4-アミノフェニル)]-N-フェニルアミン、5-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3',5,5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ジフェニルエ

ーテル、ジアミノベンゾ-トリフルオライド、2,6-ジアミノ-4-カルボキシリックベンゼン、ビス[2-(アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロイソブロビル}ベンゼン、1,4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ジ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ベンゼン、ビス(p-B-メチル-δ-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノベンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、ジアミノ-テトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペントラフロオロエチル)ベンゼン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシ-ベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ジクロルベンジジン、3,3'-ジカルボキシベンジジン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシリックベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、3,4'-ジアミノ-ビフェニル、4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、4,4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ]ビフェニル、3,3'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,3'-ジクロル-4,4'-ジアミノ-ベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、4,4"-ジアミノ-クオーターフェニル、1,5-ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ジアミノ-トルエン、2,5-ジアミノ-トルエン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエンなどを用いることができるが、これに限定されるものではない。

本発明の式(V)で示されるキノンジアジド化合物(F)は、特開昭60-147732号公報にオルガノシリコン組成物として明示されており、その特長

及び用途は単独で使用することにより放射線感光性のエッチング可能なレジスト材料として紹介されている。

本発明は、式(V)で示されるキノンジアジド化合物(F)を、本発明の感光性樹脂組成物の一成分として使用することにより、著しく優れた特徴が発現されることを見出しなされたものである。すなわち、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体(E)に該キノンジアジド化合物(F)を添加すると、感光性が付与されるだけでなく、基板に対する密着性が著しく向上した。これにより、今までのように、例えばシラン系カップリング剤やヘキサメチレンジシラザン、アルミニウムキレート剤等の密着性向上剤でウェハー等の塗布基板表面を予め前処理する必要がなくなった。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ポリベンゾオキサゾール前駆体(E)とキノンジアジド化合物(F)を溶媒に溶かして作るが、溶媒としては例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが使用できる。ポリベンゾオキサゾー

## 特開平4-31861(5)

ル前駆体(E)とキノンジアジド化合物(F)の配合割合は、前者100重量部に対して後者10~100重量部が好ましく、10重量部未満では基板に対する密着性が充分でなく、100重量部を越えると皮膜フィルムが脆くなり実用性がなくなる。

本発明による感光性樹脂組成物の使用方法は、まず、該組成物を適当な支持体、例えばシリコンウェハーやセラミック基板などに塗布する。塗布方法は、スピナーを用いた回転塗布、スプレークーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティングなどで行なう。次に、60~100°Cの低温でブリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線などが使用できるが、200~500nmの波長のものが好ましい。

次に露光部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-

液晶配向膜などとしても有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

## 【実施例】

## 実施例1

ポリベンゾオキサゾール前駆体(E)の合成

温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四つ口のセバラブルフラスコに、ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン 36.63g (0.100mol) をジメチルアセトアミド130ml及びピリジン 16.61g (0.210mol) の溶液に溶解した。次にシクロヘキサン40mlに溶解したイソフタル酸クロライドとテレフタル酸クロライドの両者等モルの混合物 21.32g (0.105mol) を-10~-15°Cで30分間かけて滴下し、その後室温で4時間攪拌し、反応を終了した。反応混合物を濾過した後、濾液を水中に投入しポリマーを沈殿させた。このポリベンゾオキサゾール前駆体(E)を滤集し、水で充分洗浄した後、真空中80°Cで1昼夜乾燥させた。

プロビルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロビルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩等アルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのようなアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、例えばスプレー、バドル、浸漬、超音波などの方式が可能である。

次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、例えば蒸留水を使用する。次に加熱処理を行ない、オキサゾール環を形成し、耐熱性に富む最終パターンを得る。

本発明による感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁膜やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や

感光性樹脂組成物の作製

合成したポリベンゾオキサゾール前駆体(E)100重量部とキノンジアジド化合物(F)20重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を得た。

バターニング評価

得られた組成物をシリコン上にスピナーで塗布し、乾燥機により80°Cで1時間乾燥し、厚み約10μmのフィルムを得た。このフィルムに凸版印刷機解像度測定用マスク(凸版テストチャートNo.1)を重ね、200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、次に1.06%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、更に蒸留水でよくリンスをしたところ解像度3.8μmまでのパターンが形成でき、高解像度であることがわかった。なおこの時現像時においてパターンの剥がれ等は全く見られず、高密着であることがわかった。

## 比較例1

実施例1においてポリベンゾオキサゾール前駆

特開平4-31861(6)

体(E)100重量部とキノンジアジド化合物(F)4重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を作製しバターニング評価したところ、密着性が小さく、現像時にパターンの一部が剥がれを生じた。

#### 比較例2

実施例1においてポリベンゾオキサゾール前駆体(E)100重量部とキノンジアジド化合物(F)150重量部をN-メチルピロリドン200重量部に溶解し、組成物を作製しバターニング評価したところ、フィルムが非常に脆くなり、実用性がなかった。

#### [発明の効果]

本発明によれば、シリコン酸化膜のような塗布基板に対して高い密着性を有するポジ型感光性樹脂組成物が得られる。

特許出願人 住友ベークライト株式会社

#### 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
H 01 L 21/027

⑥発明者 都 甲 明 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト  
株式会社内